

NEW EPOXY COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

Publication number: JP2005097473 (A)

Publication date: 2005-04-14

Inventor(s): HAYAKAWA ATSUTO; ITO AKIHIRO +

Applicant(s): JAPAN EPOXY RESIN KK +

Classification:

- international: C08G59/06; C08G59/00; (IPC1-7): C08G59/06

- European:

Application number: JP20030335204 20030926

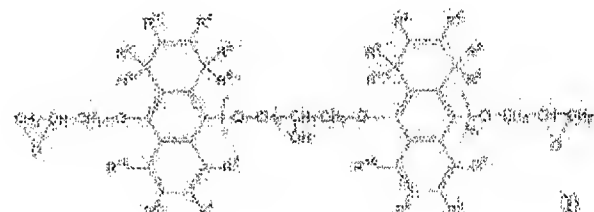
Priority number(s): JP20030335204 20030926

Also published as:

JP4354242 (B2)

Abstract of JP 2005097473 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy compound solid at normal temperature, having low melt viscosity and excellent curability, and providing a cured product having excellent mechanical strength, heat resistance and moisture resistance; and to provide a method for producing the epoxy compound, an epoxy resin composition, and a cured product thereof. **SOLUTION:** The epoxy compound is represented by general formula (I) (wherein, R<SP>1</SP> to R<SP>10</SP> are each a hydrogen atom or a 1-6C alkyl group; and n is an integer of >=0). The method for producing the compound, the epoxy resin composition and the cured product thereof are also provided. ;
COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-97473

(P2005-97473A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 59/06F1
C08G 59/06テーマコード (参考)
4J036

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-335204 (P2003-335204)
(22) 出願日 平成15年9月26日(2003.9.26)(71) 出願人 000246239
ジャパンエポキシレジン株式会社
東京都中央区日本橋二丁目3番4号
(74) 代理人 100095175
弁理士 渡辺 秀夫
(72) 発明者 早川 淳人
三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ
ポキシレジン株式会社開発研究所内
(72) 発明者 伊藤 明広
三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ
ポキシレジン株式会社開発研究所内
Fターム(参考) 4J036 AE07 EA01 DB06 DB11 DB15
DE23 DC02 DC16 DC31 DC41
DD04 DD07 FB07 FB08 GA06

(54) 【発明の名称】 新規エポキシ化合物、その製造方法、硬化性エポキシ樹脂組成物およびその硬化体

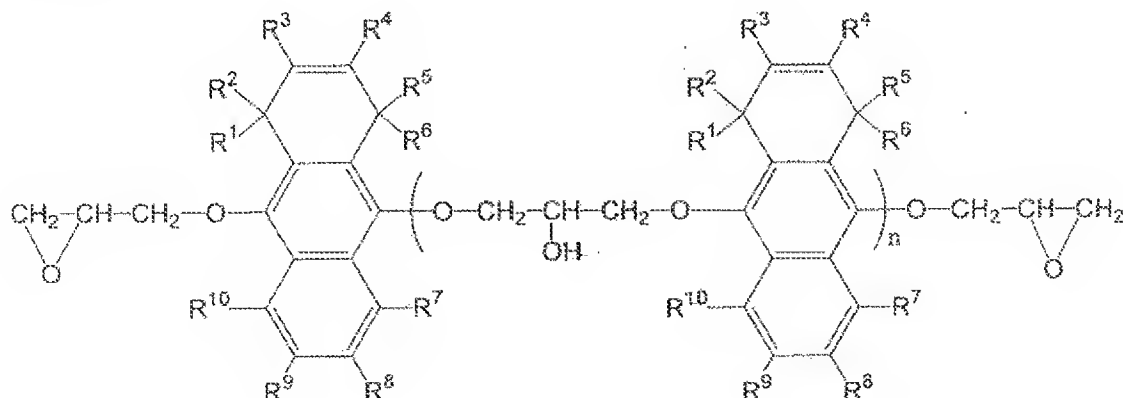
(57) 【要約】

【目的】 常温で固体であり、低溶融粘度を有し、硬化性に優れ、機械強度、耐熱性、耐湿性に優れた硬化物を与える、エポキシ化合物とその製造方法及びエポキシ樹脂組成物とその硬化体を提供する。

【構成】 一般式(I)で表されるエポキシ化合物。

一般式(I)

【化1】



10

20

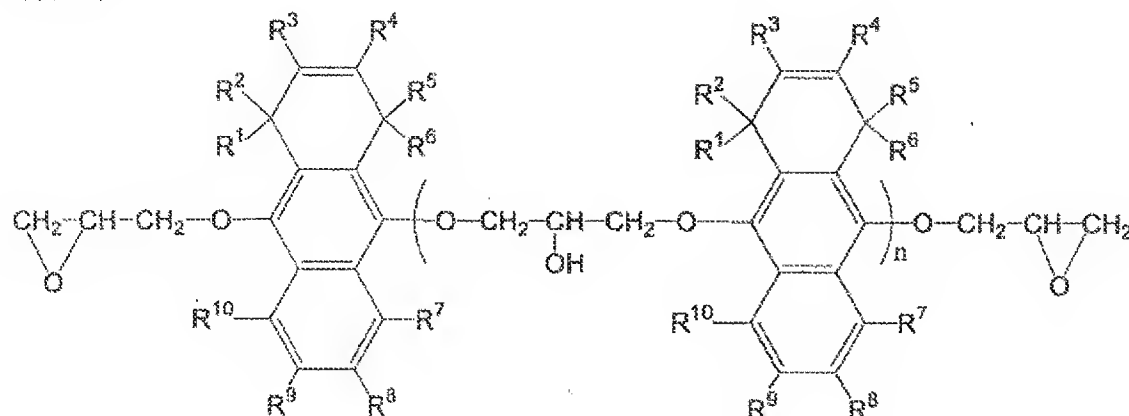
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) で表されるエポキシ化合物。

一般式 (I)

【化 1】



10

(ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数 1 から 6 までのアルキル基を示す。 n は 0 以上の整数を示す。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載されたエポキシ化合物であって、一般式 (I) の、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、エポキシ化合物。

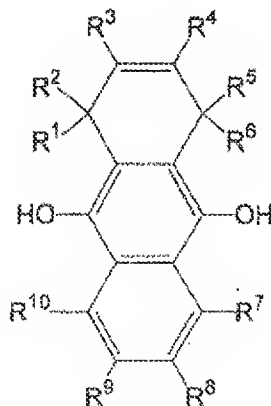
20

【請求項 3】

一般式 (II) で表されるジヒドロアントラヒドロキノン化合物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

一般式 (II)

【化 2】



30

(ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数 1 から 6 までのアルキル基を示す。)

【請求項 4】

請求項 3 に記載されたエポキシ化合物の製造方法であって、一般式 (II) の、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法。

【請求項 5】

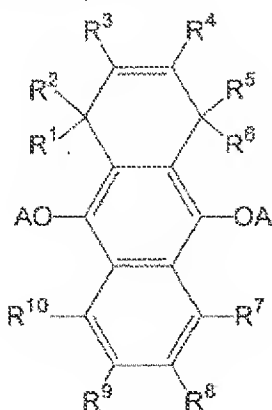
一般式 (III) で表される、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

40

50

一般式 (III)

【化 3】



10

(ただし、A はカリウム原子またはナトリウム原子を示し、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数 1 から 6 までのアルキル基を示す。)

【請求項 6】

請求項 5 に記載されたエポキシ化合物の製造方法であって、一般式 (III) において、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法。

20

【請求項 7】

一般式 (III) で表される、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させてエポキシ化合物を製造するにあたり、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物を水溶液として反応系内に供給する、請求項 5 に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

【請求項 8】

エピハロヒドリンと反応させるジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液濃度 5 ～ 50 重量% である、請求項 7 に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

【請求項 9】

ジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 モルに対し、エピハロヒドリンを 4 ～ 40 モル使用して均一な溶液とし、これにジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 所る当たり 1.8 ～ 5 モルのアルカリ金属水酸化物を加えて反応させる、請求項 3 ～ 8 のいずれか 1 項に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

30

【請求項 10】

(a) 1 分子中 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び (c) 硬化促進剤を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物であり、(a) のエポキシ樹脂中に請求項 1 または 2 に記載のエポキシ化合物を 5 ～ 100 質量% 含む硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載された硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常温で固体であり取り扱い性に優れ、かつ熔融状態において極めて低熔融粘度を有し、硬化性に優れており、機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を与える新規エポキシ化合物およびその製造方法に関し、さらに、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である、本発明の新規エポキシ化合物を含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物およびその硬化体に

50

関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ化合物は種々の硬化剤で硬化させることにより、機械的性質、耐湿性、電気的性質などに優れた硬化物を与えるので電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等などの幅広い分野に利用されている。しかしながら、技術の進歩に伴い、エポキシ化合物の高性能化に対する要求が高まってきており従来のエポキシ化合物ではその要求に対応できなくなってきた。例えば、電気・電子用途の分野においては電子部品の小型化、薄型化技術の進展に伴い、低粘度のエポキシ化合物が望まれているが、これは小型化した部品内部の狭い空隙にも十分に樹脂を送り込ませる必要があるためである。低粘度のエポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルやビスフェノールFのジグリシジルエーテル等が広く用いられているがこれらのエポキシ化合物は常温で液状または粘稠であり、用途によっては取り扱いが困難であり作業が劣る。さらにこれらのエポキシ化合物を用いた硬化体は機械的強度や耐熱性および耐湿性が十分でない。

10

これらの問題点を解決するために常温以上で結晶性を有するエポキシ化合物を用いる技術が提案されている。例えば、テトラメチルピフェニル型エポキシ化合物（特許文献1）、スチルベン型エポキシ化合物（特許文献2）などである。しかし、これらのエポキシ化合物はエポキシ基の近くに嵩高い置換基がついているので熔融粘度が高く、さらに硬化性の点で十分とはいえない。またこれらのエポキシ化合物を用いた硬化体は耐熱性や耐湿性に

20

【特許文献1】特公平7-53791号公報

【特許文献2】特開平9-12674号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、常温で固体であり取り扱い性に優れ、かつ熔融状態において極めて低熔融粘度を有し、硬化性に優れており、機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を与える新規エポキシ化合物およびその製造方法に関し、さらに、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である、本発明の新規エポキシ化合物を主成分として含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物およびその硬化体を提供しようとするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造を持つエポキシ化合物が常温で結晶であるので固体状を維持でき、融点以上では極めて低い粘度を有すること、およびその新規エポキシ化合物を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化性に優れ、機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化体を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

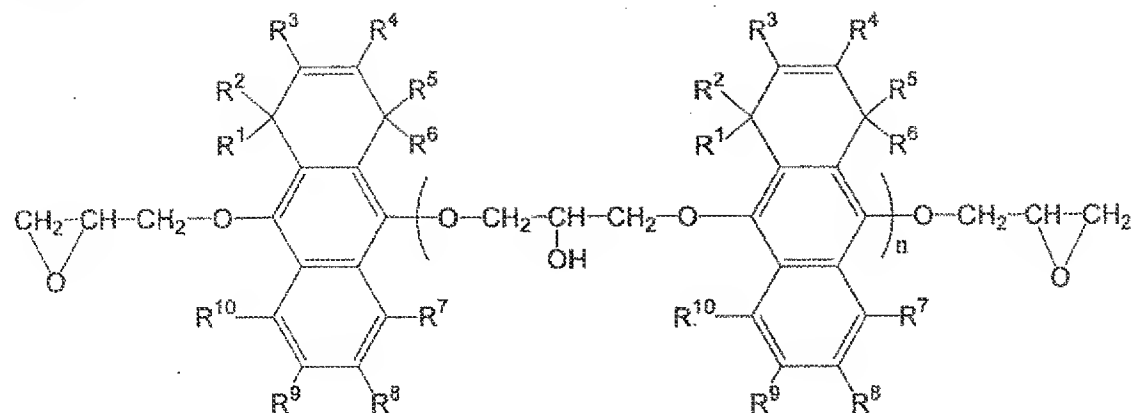
すなわち、本発明は、以下の各発明を包含する。

「(1)一般式(I)で表されるエポキシ化合物。

一般式(I)

【0005】

【化 4】



10

(ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1から6までのアルキル基を示す。 n は0以上の整数を示す。)

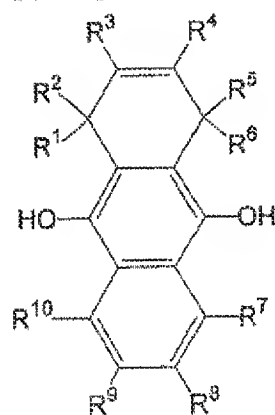
(2) 請求項1に記載されたエポキシ化合物であって、一般式(I)の、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、エポキシ化合物。

(3) 一般式(II)で表されるジヒドロアントラヒドロキノン化合物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、1項に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

一般式(II)

【0006】

【化 5】



20

30

(ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1から6までのアルキル基を示す。)

(4) 請求項3に記載されたエポキシ化合物の製造方法であって、一般式(II)の、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法。

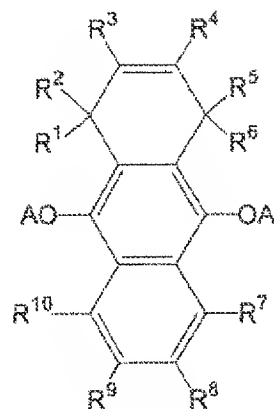
(5) 一般式(III)で表される、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、1項に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

40

一般式(III)

【0007】

【化 6】



10

(ただし、Aはカリウム原子またはナトリウム原子を示し、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1から6までのアルキル基を示す。)

(6) 5項に記載されたエポキシ化合物の製造方法であって、一般式(III)において、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他のRが水素原子である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法。

(7) 一般式(III)で表される、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させてエポキシ化合物を製造するにあたり、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物を水溶液として反応系内に供給する、5項に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

20

(8) エピハロヒドリンと反応させるジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液濃度5～50重量%である、7項に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

(9) ジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モルに対し、エピハロヒドリンを4～40モル使用して均一な溶液とし、これにジヒドロアントラヒドロキノン化合物1所る当たり1.8～5モルのアルカリ金属水酸化物を加えて反応させる、3項～8項のいずれか1項に記載されたエポキシ化合物の製造方法。

(10) (a) 分子中2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び(c) 硬化促進剤を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物であり、(a)のエポキシ樹脂中に、1項または2項に記載されたエポキシ化合物を5～100質量%含む、硬化性エポキシ樹脂組成物。

30

(11) 10項に記載された硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化体。」に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のエポキシ化合物は結晶性であり、常温で固形であるので取り扱い性に優れ、かつ溶融状態において極めて低溶融粘度を有する。またそのエポキシ化合物を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化性に優れ、また機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化体を与えるので、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

前記一般式(I)で表される本発明のエポキシ化合物は、一般式(II)で表されるジヒドロアントラヒドロキノン化合物とエピハロヒドリンとをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させて得ることができる。例えば、不活性ガス気流下、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モル当たり4～40モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。ついで、その溶液を攪拌しながらこれにジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モル当たり1.8～5モル量のアルカリ金属水酸化物を固体または水溶

50

液で加えて反応させる。この反応は、常圧下または減圧下で行わせることができ、反応温度は通常、常圧下の反応の場合は30～120℃であり、減圧下の反応の場合は30～80℃である。反応は必要に応じて所定の温度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油／水分離し、水分を除いた油分を反応系へ戻す方法により脱水することができる。アルカリ金属水酸化物の添加は、急激な反応を抑えるために、1～8時間かけて少量ずつを断続的もしくは連続的に添加する。その全反応時間は通常、1～10時間である。なお、反応が終了するまで系内は不活性ガス雰囲気であることが望ましい。ここでいう不活性ガスとは、例えば、窒素、アルゴンなどをいう。

【0010】

本発明の新規エポキシ化合物の製造において、本発明の特長である結晶性と低粘度性を両立させるためには、例えば、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物に対するエピハロヒドリンのモル比で制御することができる。ジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モルに対するエピハロヒドリンのモル比は好ましくは4～40モル、より好ましくは8～20モルである。このモル比が4より低いとエポキシ化合物の熔融粘度が高くなり、40より高くてもエポキシ化合物の粘度はそれ以上低くならないばかりか、未反応のエピハロヒドリンの留去に手間がかかり非効率的である。

反応終了後、不溶性の副生塩を濾別して除くか、水洗により除去した後、未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除くと、目的のエポキシ化合物が得られる。

この反応におけるエピハロヒドリンとしては通常、エピクロルヒドリンまたはエピブromoヒドリンが用いられる。アルカリ金属水酸化物としては通常、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが用いられる。

【0011】

また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドなどの第4級アンモニウム塩；ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの第3級アミン；2-エチルー4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類；エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどのホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒を用いても良い。

さらにこの反応においては、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサソ、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；メトキシプロパノールなどのグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を単独または2種以上組み合わせ使用しても良い。

さらに上記のようにして得られたエポキシ化合物の可鹼化ハロゲン量が多すぎる場合は、再処理して十分に可鹼化ハロゲン量が低下した精製エポキシ化合物を得ることができる。つまり、その粗製エポキシ化合物を、2-プロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサソ、メトキシプロパノール、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解しアルカリ金属水酸化物を固体または水溶液で加えて約30～120℃の温度で0.5～8時間再閉環反応を行った後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副生塩を除去し、さらに有機溶媒を減圧留去して除くと、精製されたエポキシ化合物が得られる。

【0012】

また、本発明のエポキシ化合物はあらかじめ調製したジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩をエピハロヒドリンと反応させて製造することもできる。この場合、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩はそのままあるいは、水溶液でエピハロヒドリン中に添加するが、急激な反応を防ぐために、少量ずつ分割して系内へ添加することが望ましい。

また、水溶液として供給した場合は、閉環反応を十分に進行させるために、途中で系内の水を除去した後、アルカリ金属水酸化物を固形または水溶液で添加してエポキシ化率をあげることが望ましい。

10

20

30

40

また、そのジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液の濃度は5～50質量%、望ましくは15～30質量%である。5質量%より低濃度では、系内に持ち込む水の量が増え、エポキシ化反応の進行を阻害することがある。50質量%より多いと、水溶液の流動性が低下し、装置の配管を閉塞するなどのおそれがあるのでよくない。また、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液は、安定化のために、塩を形成させるに必要な当量以上のアルカリ金属水酸化物を含むことができる。また、この水溶液にはその安定性を損なわないのであれば、他の有機溶媒、例えばアルコール類を添加しても差し支えない。

ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩あるいはその水溶液を出発物質とする場合も、前記ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のエポキシ化反応と同様な各種条件、各種反応触媒、各種有機溶剤および操作を用いてエポキシ化合物を得ることができる。また、粗エポキシ化合物を精製エポキシ化合物にする場合も、前述の方法が利用できる。

【0013】

通常、反応溶剤の留去はエポキシ化合物の融点近傍かそれ以上の温度で実施されるため、溶剤留去直後のエポキシ化合物は溶融状態である。この溶融状態のエポキシ化合物を結晶させ固形物とする方法としては特に指定がなく公知の方法を用いることができる。例えば、高温で溶融状態のエポキシ化合物をバット等に抜き出し自然冷却により結晶固形化する方法、抜き出した後、あらかじめ用意したそのエポキシ化合物の結晶固形物を結晶核として少量添加し結晶化を促進する方法、溶融状態のエポキシ化合物を攪拌したり、振動を与えるなどにより結晶化を促進する方法、ニーダーなどで強い外力を加えながら抜き出す方法、過冷却にならないように温度を管理しながら結晶化を促進させる方法などが上げられ、これらの方法を単独あるいは複数組み合わせで行うことができる。本発明の新規エポキシ化合物についても上記のような操作を行い、結晶化を促進することが、生産性の観点から望ましい。

また、エポキシ化合物の更なる低粘度化や高純度化のために、反応で得られた粗エポキシ化合物ないし精製エポキシ化合物を適当な溶剤を用いて再結晶してもよい。

【0014】

上記反応に用いるジヒドロアントラヒドロキノン化合物は一般式(II)において、置換基 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1から6までのアルキル基である。このうち、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子またはメチル基が好ましく、特に好ましくは $R^1 \sim R^{10}$ すべて水素原子の場合である(1, 4-ジヒドロアントラヒドロキノン)。これより得られるエポキシ化合物は80～120℃を示す結晶性であり、融点以上の温度において速やかに溶融するとともに極めて低い粘度となるので、取扱性に優れる。

また、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩を反応に用いる場合も上記と同様に、一般式(III)において置換基 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1から6までのアルキル基であり、このうち、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子またはメチル基が好ましく、特に好ましくは $R^1 \sim R^{10}$ すべて水素原子の場合である(1, 4-ジヒドロアントラヒドロキノンのアルカリ金属塩)。

ここで塩を形成するアルカリ金属としては、カリウムないしナトリウムがあげられ、一般的には水酸化物(水酸化カリウムないし水酸化ナトリウム)として、そのままあるいは水ないしアルコールなどの溶剤に溶解させた形態で供給される。

【0015】

本発明の新規エポキシ化合物の原料である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物の製造方法としては公知の方法が使用できる。例えば、1, 4-ナフトキノンとブタジエンとのディールスアルダー反応により得られた1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロアントラキノン、溶媒としてベンゼンやキシレンなどの芳香族炭化水素、触媒としてパラトルエンスルホン酸を用い、80～100℃、30分～3時間かけて異性化反応させた後、冷却して結晶として得る方法(特開昭54-122263号公報)などがある。

同様に、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物の製造方法として

は公知の方法が使用できる。例えば、上記の方法により得られたジヒドロアントラヒドロキノン化合物を少なくとも当量（ジヒドロアントラヒドロキノン化合物の2倍モル）のアルカリ金属水酸化物が溶解した水溶液に溶解して得る方法や1,4-ナフトキノンとブタジエンとのディールスアルダー反応により得られた1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン（1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン）を少なくとも当量（1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノンの2モル倍）のアルカリ金属水酸化物を溶解した水溶液と接触させることにより、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノンが異性化し、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物の水溶液として得ることができる。また、前述の一般式（II I）において $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノンのジナトリウム塩の水溶液は、すでにパルプ蒸解助剤などの用途に世界で広く使用されているので、これをそのまま使用することもできる。

10

【0016】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は（a）1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、（b）硬化剤、及び（c）硬化促進剤を必須成分としてなり、（a）のエポキシ樹脂中に、本発明の新規エポキシ化合物を含むことが特徴である。また（a）エポキシ樹脂中には、本発明の新規エポキシ化合物以外に1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂を併用することができ、そのエポキシ樹脂としては公知のエポキシ樹脂を用いることができる。例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビフェニル型、テトラメチルビフェニル型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノールAノボラック型、ジシクロペンタジエンフェノール縮合型、フェノールアラールキル縮合型などのエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が上げられる。これらエポキシ樹脂1種あるいは2種以上を混合して用いることができるが、本発明のエポキシ化合物の配合量はエポキシ樹脂全体中5～100質量%である。配合量が5質量%より低いと本発明の効果が十分に発揮されない。

20

【0017】

（b）硬化剤としては、特に指定はなく、公知のエポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。それらのエポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、チオジフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテルなどの多価フェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂等、フェノールアラールキル樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、フェノールテルペン樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂などの各種フェノール樹脂類、各種フェノール（樹脂）類のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセテート化などのエステル化により得られた活性エステル化合物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸などの酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類が上げられる。硬化剤は、1種単独でも、2種以上併用しても良い。使用される硬化剤の使用量は、（a）エポキシ樹脂全成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤中のエポキシ基と反応する基が0.5～2.0モルになる量が好ましく、より好ましくは0.7～1.2モルである。

30

40

【0018】

（c）硬化促進剤としては、特に指定はなく、公知の硬化促進剤を用いることができる。その硬化促進剤としては例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリス（ヒドロキシプロピル）ホスフィン、トリス（シアノエチル）ホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリシアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、2-メチルイ

50

ミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジシアノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジンなどのイミダゾール類、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルガアニジン、N-メチルピペラジン、2-ジメチルアミノ-1-ピロリンなどのアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム塩、11,5-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタンなどのジアザビシクロ化合物、それらジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2-エチルヘキサノ酸塩などがあげられる。それらの硬化促進剤となる化合物の中では、ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、及びそれらの塩が好ましい。それらの硬化促進剤は、単独でまたは、2種以上混合して用いられ、その使用量は、全エポキシ化合物に対して、0.1~7質量%である。

【0019】

また、本発明のエポキシ化合物の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて充填材、カップリング剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、溶剤、反応性希釈剤、顔料等を適宜に配合することができる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤など、全配合成分が均一に混合されていれば良く、従来より知られている方法と同様の方法を用いて組成物とすることができる。その方法としては例えば、ニーダー、ローラーやエクストルーダーを用いた熔融混練や粉体状の成分を混合するドライブレンドがあげられる。このようにして得られた組成物は必要に応じて粉碎、分級などを行っても良い。

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物をアセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレンなどの溶剤に溶解させ、ワニス状組成物とすることもできる。ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥してできたプリプレグを熱プレス成形して硬化体を得ることができる。

本発明の硬化体は本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を熱硬化させることで得ることができ、成型物、積層物、注型物、接着剤、塗膜、フィルムなどの形態になる。例えば、形態が成型物の場合はその組成物を注型あるいはトランスファー成形機、射出成形機などを用い30~250℃で30秒~10時間加熱することにより硬化体を得ることができ、形態がワニス状の場合は、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥してできたプリプレグを熱プレス成形して硬化体を得ることができる。

以上述べたように、本発明の新規エポキシ化合物は、常温で固体であり取り扱い性に優れ、かつ熔融状態において極めて低熔融粘度を有し、硬化性に優れており、この化合物を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化体を与えることができるので、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である。

【実施例】

【0020】

以下、実施例を上げて本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

攪拌装置、環流冷却管および温度計を備えた容量3Lの4つ口フラスコにエビクロルヒド

10

20

30

40

50

リン 1050 g、2-プロパノール 410 g を仕込み、系内を減圧窒素置換した。これに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノン 200 g を加え 40℃ に昇温して均一に溶解させた後、48.5 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 180 g を 90 分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が 65℃ になるようにした。その後、65℃ で 30 分保持し反応を完了させ、水洗により副生塩および過剰の水酸化ナトリウムを除去した。ついで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンと 2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン 460 g に溶解させ、48.5 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 7 g を加え、65℃ の温度で 1 時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。なお、水洗時は液温が 65～90℃ になるように温度制御した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約 2 時間後には全体が結晶固化しており、これを取りだし、黄色結晶状エポキシ化合物 285 g を得た。得られたエポキシ化合物のエポキシ当量 176 g/eq、加水分解性塩素 450 ppm、150℃ における熔融粘度は 16 mPa・s、DSC 測定による融点は 104℃ であった。室温において固形であり取扱性は良好であった。得られたエポキシ化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 1-1 に示し、各ピークの帰属を表 1 に示した。また得られたエポキシ化合物の IR スペクトルを図 2 に示した。以上より化学式 (IV) で表され、 $n = 0.1$ (GPC より) であるエポキシ化合物が得られたことを確認した。

化学式 (IV)

【0021】

【化 7】

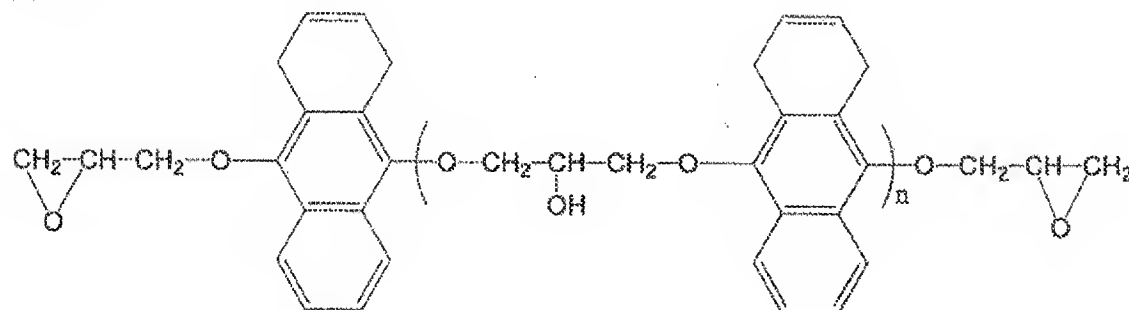


図 1 は、実施例 1 で得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【0022】

【表 1】

ケミカルシフト(ppm)	帰属される水素(式V)
2.8~2.9	Ha
3.4~3.50	Hb
3.56	Hd
3.8~4.3	Hc
6.0	He
7.4~7.5	Hf
8.0~8.1	Hg

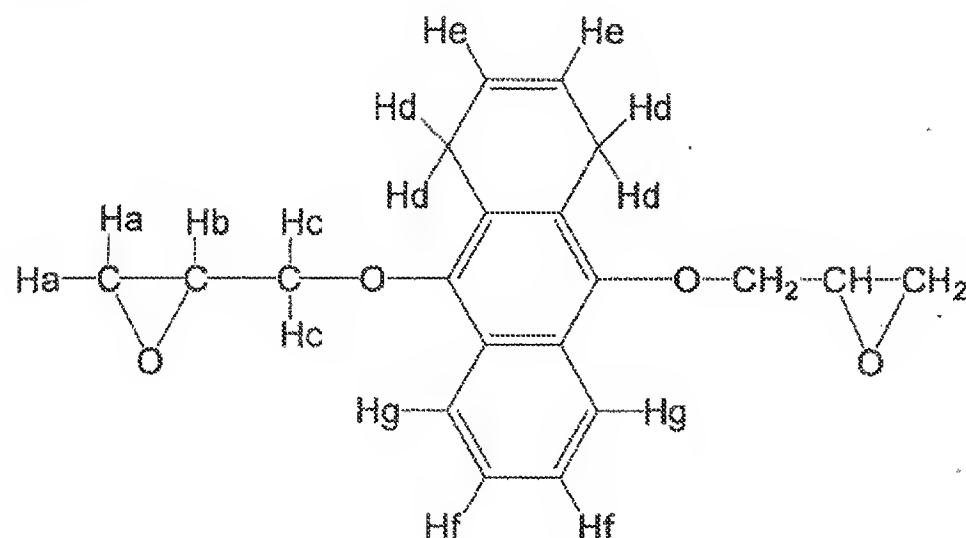
10

式 V

【0023】

【化8】

20



30

図2に、実施例1で得られた化合物のIRスペクトルを示す。

【0024】

(実施例2)

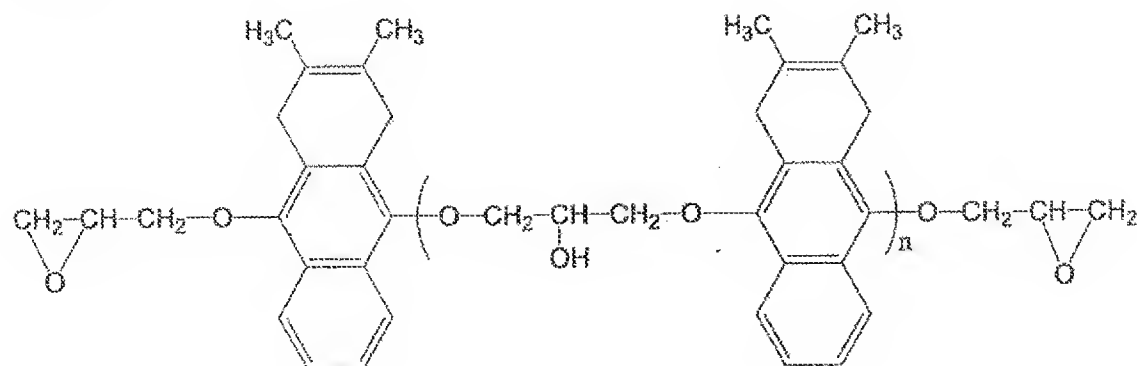
実施例1において1,4-ジヒドロアントラヒドロキノン200gのかわりに1,4-ジヒドロ-2,3-ジメチルアントラヒドロキノン225gを用い、実施例1と同様の操作を行い、化学式(V)で表されるエポキシ化合物306gを得た。得られたエポキシ化合物のエポキシ当量194g/eq、加水分解性塩素435ppm、150℃における熔融粘度は17mPa・s、DSC測定による融点は94℃であった。GPCより化学式(VI)中、 $n=0.1$ であった。室温において黄色結晶性の固形であり取扱性は良好であった。

40

化学式(VI)

【0025】

【化 9】



10

【0026】

(実施例 3)

攪拌装置、環流冷却管および温度計を備えた容量 3 L の 4 つ口フラスコにエピクロルヒドリン 1050 g、2-プロパノール 410 g を仕込み、系内を減圧窒素置換し、温度を 40℃ に維持した。これに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノンナトリウム塩の 28 質量% 水溶液 900 g を 90 分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が 65℃ になるよう温度制御した。その後、65℃ で 30 分保持した後、液液分離により副性塩を含む水を排出した。次に、系内を 65℃ に保持したまま、48.5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 32 g を 15 分かけて滴下し、続いて 30 分かけて反応を完了させた。この後水洗により副性塩を除去し、さらに生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンと 2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。

20

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン 460 g に溶解させ、48.5 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 7 g を加え、65℃ の温度で 1 時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約 2 時間後には全体が結晶固化しており、これをとりだし、黄色結晶状エポキシ化合物 290 g を得た。得られたエポキシ化合物のエポキシ当量 174 g/e q、加水分解性塩素 390 ppm、150℃ における熔融粘度は 15 mPa・s、DSC 測定による融点は 106℃ であり、室温において固形であり取扱性は良好であった。得られたエポキシ化合物の ¹H-NMR および IR スペクトルは実施例 1 で得られたエポキシ化合物とほぼ同一であり、これらより化学式 (IV) で表され、n = 0.08 (GPC より) であるエポキシ化合物が得られたことを確認した。

30

【0027】

実施例 4～6

実施例 1～3 で得られたエポキシ化合物と、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（軟化点 84℃、水酸基当量 103 g/e q）およびフェノールアラルキル樹脂（軟化点 83℃、水酸基当量 17.5 g/e q）を用い所定量をガラスビーカー内で 120℃ にて熔融混合し、さらに硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン所定量添加してよく混合して得られた組成物を、注型し、175℃、7 時間アフターキュアさせ硬化物を得た。得られた硬化物の諸物性を表 2 に示した。

40

【0028】

(比較例 1 および 2)

実施例 4 において実施例 1 で得られたエポキシ化合物の代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（常温で液状、150℃ における粘度は 10 mPa・s）、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂（融点 105℃、150℃ における粘度は 15 mPa・s）をそれぞれ用い、実施例 4 と同様に硬化体を得、硬化物性を測定した結果を表 2 に示す。

50

以上より本発明のエポキシ化合物は結晶性樹脂であり、常温で固形であるので取り扱い性に優れ、溶融状態で極めて低粘度であった。またそのエポキシ化合物を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化性、機械的強度、耐熱性および耐湿性に優れた硬化体を与えるという結果が得られた。

【0029】

【表2】

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
【配合】(phr)					
実施例1のエポキシ化合物	100.0				
実施例2のエポキシ化合物		100.0			
実施例3のエポキシ化合物			100.0		
ビスフェノールA型エポキシ樹脂				100.0	
テトラメチルビスフェノール型エポキシ樹脂					100.0
フェノールノボラック樹脂	58.5	53.1		55.4	
フェノールアラルキル樹脂			100.6		94.1
トリフェニルホスフィン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
【物性】					
ゲルタイム(*1) (秒)	60	63	72	70	95
ガラス転移温度(*2) (°C)	167	162	145	115	120
曲げ強度(23°C)(*3) (kg/mm ²)	16.0	15.8	15.2	14.7	13.3
曲げ弾性率(23°C)(*3) (kg/mm ²)	370	361	324	315	274
曲げ強度(250°C)(*3) (kg/mm ²)	0.34	0.31	0.25	0.12	0.11
曲げ弾性率(250°C)(*3) (kg/mm ²)	3.4	3.3	2.9	2.9	1.8
吸湿率(*4) (%)	0.71	0.69	0.64	0.90	0.72

(*1)熱板法、175℃

(*2)TMAを用いて測定した。

(*3)JIS K6911に従ってテストを行った。

(*4)85℃、85%RH 72hr後の吸湿率。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明のエポキシ化合物は、結晶性を有し、常温で固体であるので取り扱い性に優れ、低溶融粘度を有し、これを用いた組成物は硬化性に優れ、機械強度と耐熱性、耐湿性に優れた硬化体を与えるので、封止材料、成形材料、接着剤、塗料等に有用である。

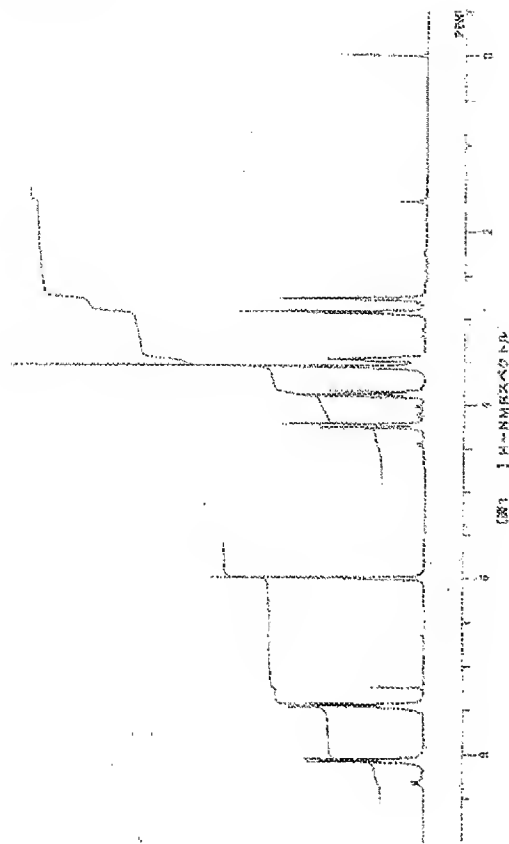
【図面の簡単な説明】

【0031】

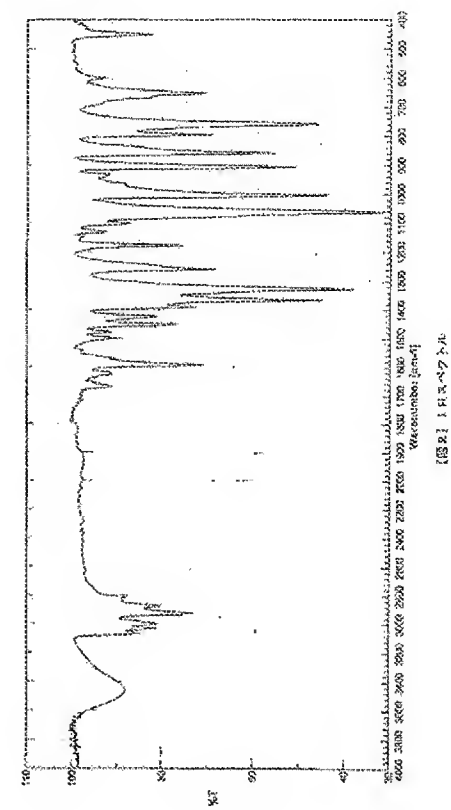
【図1】実施例1で得られたエポキシ化合物の¹H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図2】実施例1で得られたエポキシ化合物のIRスペクトルを示すチャートである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

【要約の続き】

(ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数 1 から 6 までのアルキル基を示す。n は 0 以上の整数を示す。) と、その製造方法と、エポキシ樹脂組成物と硬化体に関する。

【選択図】 なし